

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 juillet 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/056845 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/02,  
7/48

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00185

(22) Date de dépôt international :  
17 janvier 2002 (17.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/00620 17 janvier 2001 (17.01.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
KOLODZIEJ, Richard [US/FR]; 37, rue de Chail-  
lot, F-75116 Paris (FR). FERRARI, Véronique [FR/FR];  
12, rue Saint-Georges, F-94700 Maisons-Alfort (FR).  
MONDET, Jean [FR/FR]; 90, rue Roger Lemaire,  
F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR).

(74) Mandataire : LHOSTE, Catherine; L'Oréal/D.P.I., 6, rue  
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION STRUCTURED IN RIGID FORM BY A POLYMERIC COMPOUND

(54) Titre : COMPOSITION STRUCTUREE SOUS FORME RIGIDE PAR UN COMPOSE POLYMERIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a composition containing a liquid lipophilic body and an organic polymeric compound comprising: a) a polar part having at least two repeat units including at least a group capable of forming hydrogen interactions with the lipophilic body, said group including at least a heteroatom; and b) a lipophilic part comprising a carbonaceous chain with at least four carbon atoms or a silicon chain including at least two silicon atoms, the organic polymeric compound having a mean mole weight less than 1000, the lipophilic body and the organic compound forming a physiologically acceptable medium. Said composition constitutes in particular a non-greasy make-up base or a lipstick having non-transfer properties. The polymer is in particular a polyamide comprising a hydroxylated fatty acid ester chain.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une composition contenant un corps lipophile liquide et un composé polymérique organique comprenant: a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome; et b) une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium, le composé polymérique organique ayant une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000, le corps lipophile et le composé organique formant un milieu physiologiquement acceptable. Cette composition constitue notamment un fond de teint ou un rouge à lèvres, non gras, ayant des propriétés de sans transfert. Le polymère est en particulier un polyamide comprenant une chaîne ester d'acide gras hydroxylé.

WO 02/056845 A1

## COMPOSITION STRUCTUREE SOUS FORME RIGIDE PAR UN COMPOSE POLYMERIQUE

La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de  
5 maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains,  
contenant une phase grasse liquide renfermant un corps lipophile liquide, notamment  
structurée par un composé polymérique particulier. Cette composition se présente  
notamment sous forme d'un produit de maquillage coulé notamment en stick ou en  
coupelle et plus spécialement de fond de teint ou de rouge à lèvres, dont l'application  
10 conduit à un dépôt non gras, léger et éventuellement sans transfert.

Les fonds de teint, actuellement commercialisés se présentent le plus souvent soit sous  
forme d'un liquide conditionné dans un flacon, soit sous forme d'un produit compacté  
dans un boîtier (voir notamment le document US-A-5186318). Ces fonds de teint  
15 nécessitent l'emploi d'un applicateur tel qu'une éponge, qui se contamine rapidement et  
doit être nettoyée très souvent, notamment après chaque application. Aussi, les  
utilisateurs de fonds de teint recherchent de plus en plus des fonds de teint solides sous  
forme de bâton, en vue de s'abstenir de l'applicateur du type éponge. Un tel fond de teint  
est d'une utilisation aisée, hygiénique, permettant son application jusqu'à épuisement  
20 total du produit, contrairement à un fond de teint classique que l'on applique à l'éponge.  
De plus, la surface du fond de teint reste lisse alors que la surface d'un produit compacté  
dans un boîtier se déforme sous la pression des prises successives. Enfin, un fond de  
teint solide permet l'obtention d'un maquillage plus homogène qu'un fond de teint fluide.

25 Les baumes et rouges à lèvres classiques ainsi que les produits anti-cernes et les  
déodorants se présentent, quant à eux le plus souvent sous forme de bâton. Comme  
produit en bâton, on trouve aussi des produits de soin ou de protection solaire des  
lèvres.

30 Ces produits cosmétiques ou dermatologiques renferment une phase grasse liquide  
structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée à l'aide de cires et/ou de charges.  
Malheureusement, les cires utilisées actuellement confèrent à la composition un toucher  
gras et huileux et/ou une sensation de gras et de lourdeur. De plus la fabrication de stick  
avec des cires présente souvent des problèmes de reproductibilité du fait de la variabilité  
35 des points de fusion des différentes cires disponibles commercialement.

Par "phase grasse liquide", au sens de l'invention, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps lipophiles liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux. Par "corps lipophile liquide", on entend un milieu  
5 liquide non aqueux, non miscible en toute proportion avec de l'eau.

Or, la structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides notamment dans les régions chaudes et humides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration de cette phase  
10 dans les rides et ridules de la peau, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres, un produit anti-cernes ou un fard à paupières. En effet, une migration importante de la phase grasse liquide, en particulier lorsqu'elle est chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres et des yeux, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes  
15 comme un défaut majeur des rouges à lèvres, produits anti-cernes et fards à yeux classiques en stick. Par "migration", on entend un débordement de la composition en dehors du tracé initial.

La structuration de la phase grasse liquide et la limitation de son exsudation augmentent  
20 avec le taux de cires. De plus, la migration du dépôt sur la peau ou les lèvres diminue lorsque le taux de cires augmente. Ainsi, le taux de ces agents structuraux est un frein au confort et à la légèreté des produits de maquillage en stick.

De plus, la majorité des compositions de maquillage ou de soin, lorsqu'elles sont  
25 appliquées sur la peau, les cils ou les lèvres, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact, et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de renouveler régulièrement l'application de la composition  
30 notamment de fond de teint ou de rouge à lèvres. Or à ce jour, les utilisateurs souhaitent embellir leur visage, y compris les lèvres, et leur corps en y passant le moins de temps possible. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

35 Depuis plusieurs années, les cosméticiens se sont intéressés aux compositions de rouge à lèvres et plus récemment aux compositions de fond de teint "sans transfert". Ainsi, la

société Shiseido a envisagé dans sa demande de brevet JP-A-61-65809 des compositions de rouge à lèvres "sans transfert" contenant une résine siloxysilicate (à réseau tridimensionnel), une huile de silicone volatile à chaîne silicone cyclique et des charges pulvérulentes. De même la société Noevier a décrit dans le document JP-A-62-  
5 61911 des compositions de rouge à lèvres, d'eye-liner, de fonds de teint "sans transfert" comportant une ou plusieurs silicones volatiles associées à une ou plusieurs cires hydrocarbonées.

Ces compositions, bien que présentant des propriétés de "sans transfert" améliorées ont  
10 l'inconvénient de laisser sur les lèvres, après évaporation des huiles de silicone, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres.

La société Revlon a aussi envisagé dans le document US-A-5837223 d'associer un ester  
15 de Guerbet fluoré à une résine siloxysilicate et des solvants volatils comme les silicones cycliques. La présence de résine de siloxysilicate conduit encore à des films inconfortables (secs).

Dans la demande EP-A-775483 de la société L'oréal, il est décrit des compositions de  
20 rouges à lèvres liquides contenant un milieu continu aqueux renfermant une dispersion de polymère capable de former un film continu brillant et "sans transfert" sur les lèvres. Malheureusement, ces compositions conduisent à un film sur les lèvres, sans cesse en mouvement, inconfortable et conférant une sensation de tiraillement. En outre, il est très difficile d'introduire des pigments dans ces compositions sans les déstabiliser.

25 Dans la demande EP-A-0749746 de la société L'oréal, il est décrit des compositions de rouges à lèvres contenant une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface par un stabilisant polymérique. Ces compositions ont l'inconvénient de ne pouvoir contenir qu'une faible proportion d'huiles polaires, connues pour apporter de la  
30 brillance ainsi que du confort au film déposé dans des compositions classiques. En particulier, la présence d'une proportion importante d'huiles polaires (au moins 5 %) entraînent une floculation des particules et donc une instabilité dans le temps des compositions.

35 Il subsist donc le besoin composition ne présentant pas les inconvénients ci-dessus, et ayant notamment des propriétés de non-migration, de "sans transf rt" amélioré s, de

bonne tenue dans le temps, et ne desséchant pas et n'irritant pas la peau ou les lèvres sur lesquelles elle est appliquée, aussi bien lors de l'application qu'au cours du temps. De plus, cette composition est stable dans le temps même en pays chauds et humides, facile à fabriquer et l'introduction de pigments se fait aisément. En outre, cette  
5 composition confère au dépôt une sensation de confort, de légèreté et de non-gras.

L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement de la peau et/ou des lèvres du visage et/ou des phanères permettant de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

10

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers de bas poids moléculaire, associés notamment à un ou plusieurs corps liquides lipophiles, permettait l'obtention d'une composition en particulier en stick dont l'application sur les lèvres ou la peau conduisait à un dépôt ayant des propriétés  
15 cosmétiques remarquables. En particulier, le dépôt de cette composition sur la peau ou les lèvres est souple, confortable, non gras, léger, non migrant et non desséchant. De plus, la composition est stable dans le temps, n'exsude pas à température ambiante et ne présente aucune difficulté de fabrication. La texture de cette composition est, en outre, crémeuse et onctueuse.

20

De plus, en présence de solvant volatil, la composition présente des propriétés de "non-transfert" remarquables.

Par stable, on entend une composition qui n'exsude pas à température ambiante pendant au moins 2 mois, voire jusqu'à 9 mois, c'est-à-dire une composition dont la phase grasse liquide ne sort pas de la composition (non-apparition de gouttelettes d'huile en surface).  
25

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres, comme les rouges à lèvres en stick, les produits à lèvres vendus en pot ou en flaconnette et les crayons à lèvres mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres comme les produits notamment en stick de protection solaire de la peau du visage ou des lèvres, les produits de soin du visage ou du corps humain, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du  
30 corps humain, comme les fonds de teints éventuellement coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne, les fards à paupières et les produits de tatouage éphémère, aux  
35

produits d'hygiène corporelle comme les déodorants notamment en stick, les  
shampooings et après-shampooings et aux produits de maquillage des yeux comme les  
eye-liners, les crayons et les mascaras plus spécialement sous forme de pain, ainsi  
qu'aux produits de soin et de maquillage des phanères tels que les fibres kératiniques  
5 comme les cheveux et les sourcils.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition contenant un corps  
lipophile liquide et un composé polymérique organique comprenant a) une partie polaire  
ayant au moins deux motifs de répétition carbonés comportant au moins un groupement  
10 apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement  
comprenant au moins un hétéroatome, et b) au moins une partie lipophile comportant  
une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée  
comportant au moins deux atomes de silicium, le composé polymérique organique ayant  
une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000, le corps lipophile et le  
15 composé organique formant un milieu physiologiquement acceptable.

En particulier, la composition de l'invention est structurée par le composé polymérique  
organique à hétéroatome. Autrement dit, ce composé polymérique, appelé aussi  
polymère, est un gélifiant de la phase grasse liquide de la composition, et en particulier  
20 du corps lipophile liquide. Ce composé polymérique est donc un composé organique  
lipophile.

Avantageusement, la composition de l'invention ne contient pas de résine de silicone à  
motifs siloxysilicate ou de silice triméthylée, afin de préserver les propriétés de confort de  
25 la composition.

Le corps liquide lipophile constitue tout ou partie de la phase grasse liquide de la  
composition.

30 La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème  
plus ou moins visqueuse. Elle peut être une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile,  
un gel anhydre rigide ou souple. De préférence, la phase grasse liquide forme la phase  
continue ou externe de la composition. En particulier, elle se présente sous forme  
anhydre notamment coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'un  
35 gel rigide anhydre notamment de stick anhydre. Elle peut aussi se présenter sous la  
forme d'une émulsion solide,

De façon avantageuse, la phase grasse liquide contient au moins un solvant volatil. Ce solvant volatil représente notamment le corps lipophile liquide.

- 5 La gélification de la phase grasse liquide et notamment du corps lipophile liquide est modulable selon la nature du polymère à hétéroatome utilisé, et peut être telle que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick. Ces bâtons lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt homogène en couleur, ni gras, ni sec, ne migrant pas, ne transférant pas en particulier sur un support appliqué au contact du film, après évaporation du solvant volatil (si présent) et de bonne tenue  
10 notamment de la couleur dans le temps. La composition a, en outre, un aspect crémeux et donne un maquillage poudreux.

- Avantageusement, la composition de l'invention est une composition pour la peau ou les  
15 lèvres et mieux une composition de fond de teint, de produit anti-cerne ou de rouge à lèvres notamment sous forme de stick.

- Le composé polymérique structurant de la composition de l'invention est un solide non déformable à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

20

Par "composé polymérique" ou "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, à savoir 2 ou plus de motifs. De préférence, ces motifs sont au nombre de 2.

- 25 Par "motifs de répétition carbonés" à hétéroatome, on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent chacun, en outre, au moins un groupement apte à former des interactions ou liaisons hydrogène, à savoir un ou plusieurs  
30 groupements aptes à former ces interactions, et mieux au moins deux groupements, aptes à former ces interactions. Chaque groupement comprend au moins un (à savoir un à plusieurs) hétéroatome. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations. En particulier ces hétéroatomes sont choisis parmi l'azote, le soufre et leurs associations, et mieux l'azote,  
35 associés éventuellement à un ou plusieurs atomes d'oxygène.

Comme groupement apte à former des interactions hydrogène de la partie polaire du composé polymérique organique, utilisable dans l'invention, on peut citer le groupe amide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, hydroxyle, leurs associations. Avantageusement, un ou plusieurs des hétéroatomes des groupements aptes à former des interactions hydrogène sont non pendants et font partie intégrante du squelette polymérique du composé polymérique. De préférence, ces hétéroatomes non pendants sont des atomes d'azote.

En particulier, les motifs de répétition carbonés à hétéroatome sont des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs thiocarbamate, carbamate, thiourée et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée, poly thiourée, poly thiouréthane et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces motifs sont des motifs amide. En particulier, ces motifs amide sont au nombre de 2.

Entre les motifs de répétition carbonés ou en bout du squelette polymérique ou les deux à la fois, le polymère peut comprendre des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

Le composé polymérique comprend au moins une partie lipophile, à savoir une ou plusieurs parties lipophiles. Avantageusement, la ou les parties lipophiles peuvent être pendants ou en bout du squelette polymérique. Dans le cas d'une partie lipophile pendante, celle-ci est liée directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique.

De plus, la ou les chaînes carbonées ou siliconées de ces parties lipophiles peuvent comporter des parties fonctionnalisées. Par chaîne à "parties fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne carbonée ou siliconée comportant au moins un (un ou plusieurs) groupement fonctionnel ou réactif notamment choisi parmi les groupes amide, hydroxyle, éther, ester, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés ou perfluoroalkoxylés, ester. De plus, une partie des chaînes carbonées peut être substituée par un groupe siloxane ou polysiloxane.

En outre, le composé polymérique de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes carbonées ou siliconées par rapport au nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes respectivement carbonées ou siliconées et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grass-liquide et est en particulier similaire à la



natur de la phase grasse. Ainsi, plus les motifs de répétition carbonés à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs carbonés à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou

5 en proportion faible, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

Avantageusement, le composé organique polymérique selon l'invention comprend au moins deux parties lipophiles, situées de préférence de part et d'autres de la partie polaire et notamment du squelette polyamide. Il peut toutefois comprendre une partie

10 lipophile en bout de squelette polymérique et une partie lipophile pendante. Il peut aussi comprendre une partie lipophile à chaque extrémité de la partie polaire et une ou plusieurs parties lipophiles pendantes.

La ou les parties lipophiles du composé polymérique organique selon l'invention

15 comportent, chacune, avantageusement une chaîne carbonée, notamment alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 8 à 60 atomes de carbone et mieux de 12 à 40 atomes de carbone.

L'invention a aussi pour objet une composition structurée contenant au moins un corps

20 lipophile liquide structuré par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000, comportant a) un squelette polymérique ayant au moins deux motifs de répétition amide, et b) au moins une chaîne carbonée pendante et/ou au moins une chaîne carbonée terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant au moins quatre atomes de carbone, ces chaînes étant liées à ces motifs amide, ce corps lipophile et ce

25 polyamide formant un milieu physiologiquement acceptable. Avantageusement, ce polyamide comporte deux chaînes carbonées situées de part et d'autres des motifs amide. Ces chaînes carbonées sont telles que décrites précédemment.

#### **Composés polymériques organiques lipophiles**

30 Les composés polymériques de la composition de l'invention ont avantageusement une température de ramollissement supérieur à 65°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 70 à 130°C. Ces polymères sont en particulier des polymères non cireux et/ou non cristallins.

35 Avantageusement, les composés selon l'invention comprennent une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 200, et mieux supérieure à 250, voire supérieure à 290.

Comme composé polymérique organique lipophile de masse moléculaire moyenne en poids (PM) < 1 000 utilisable dans l'invention, on peut citer les polymères comportant une partie polaire comprenant :

5

- a) au moins deux hétéroatomes dans le squelette polymérique, de préférence deux azotes qui sont de préférence sous forme de liaisons :



10 . amide, soit  $-\text{C}-\text{N}(\text{R})-$  avec  $\text{R} = \text{H}$  ou alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{50}$  et mieux de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{40}$  ;



15 . uréthane, soit  $-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-$  ou thiocarbamate, soit  $-\text{S}-\text{C}-\text{NH}-$



20 . urée, soit  $-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$  ou biuret  $-\text{NH}-\text{C}-\text{N}(\text{R})-\text{C}-\text{NH}-$  ou thiourée, avec  $\text{R}$  un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 50 atomes de carbone et mieux de 2 à 40 atomes de carbone, et

- b) au moins une chaîne lipophile terminale et/ou une chaîne lipophile latérale liée(s) à l'un de ces motifs a) et qui peut être :

25 . une chaîne carbonée, notamment hydrocarbonée, ayant de 8 à 60 atomes de carbone, éventuellement fonctionnalisée, et mieux de 12 à 40 atomes de carbone, cette chaîne étant en particulier une chaîne alkyle ou alcoxy,

. une chaîne siliconée du type polyorganosiloxane, comportant éventuellement des radicaux alkyle ou alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$  et mieux en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{24}$  ou des radicaux phényle,

30 . la chaîne hydrocarbonée ou la chaîne siliconée pouvant être fluorée ou perfluorée, à savoir tout ou partie des atomes d'hydrogène pouvant être substitué par un atome de fluor

. ou un mélange de ces chaînes lipophiles.

La chaîne carbonée et les radicaux alkyle ou alcoxy peuvent être linéaires, ramifiés, saturés ou non et être cycliques ou non.

35

1) Les composés organiques à groupement amide

Ces composés organiques polymériques à groupes amide comportent au moins deux groupes *amide* dans le squelette.

- 1) S'ils ne comportent que deux groupes amide dans le squelette polymérique (ce qui correspond au composé des exemples), ils résultent de la réaction d'amidification entre :



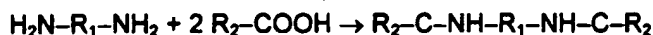
. (i) une diamine de toute nature de formule  $H_2N-R_1-NH_2$  ou  $HN-NH$



- (si diamine cyclique) avec  $R_1$  un radical alkyle linéaire ou ramifié ou cyclique ayant de 1 à 50 atomes de carbone et mieux de 2 à 40 atomes de carbone, comme par exemple l'éthylène diamine, la propylène diamine, le 1,6-diamino hexane, le cyclohexane diamine, l'isophorone diamine, la 2 méthyl-1,5 pentane diamine, le 1,12-diamino dodécane, la phénylène diamine (y compris les isomères 1,2 ou 1,3 ou 1,4), comme par exemple l'adamantane diamine,

- . (ii) au moins un (un ou plusieurs) monoacide carboxylique de formule  $R_2-COOH$  avec l'un au moins des monoacides possédant un groupe  $R_2$  alkyle, linéaire ou ramifié ou cyclique, saturé ou non d'au moins 8 atomes de carbone notamment de 8 à 60 atomes de carbone (par exemple de  $C_{12}$  à  $C_{40}$ ), comme par exemple l'acide décanoïque, dodécanoïque (laurique), hexadécanoïque (palmitique). L'un au moins de ces monoacides possède, de préférence, en outre, au moins un groupe hydroxyle comme par exemple l'acide 12- hydroxystéarique.

- . Si la réaction ne comporte qu'un seul monoacide du type  $R_2 - COOH$ , le diamide résultant est obtenu comme suit :

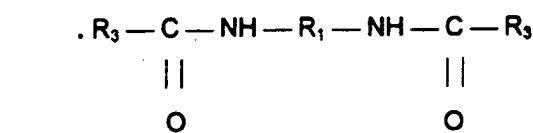
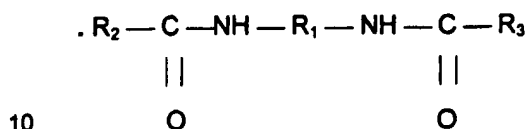
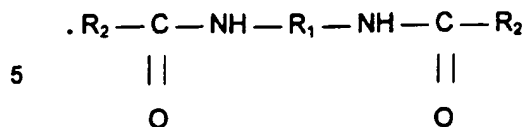


30

. Si la réaction comporte deux monoacides différents du type respectivement :

$R_2 - COOH$  et  $R_3 - COOH$ , (avec  $R_3$  différent de  $R_2$ , représentant un groupe alkyle

- 35  $C_8$  à  $C_{60}$  tel que défini pour  $R_1$ ), le produit résultant est un mélange de :



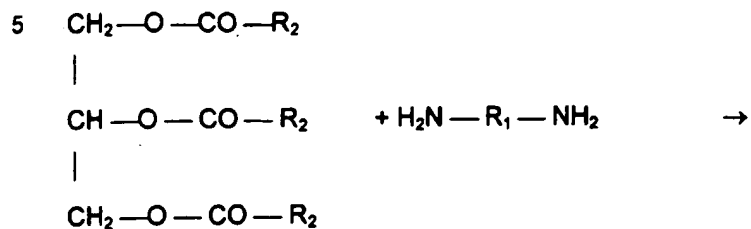
Dans une variante d'obtention du composé polymérique, ce dernier peut résulter de la trans amidification entre :

. une diamine telle que précisée ci-dessus (point i) et,

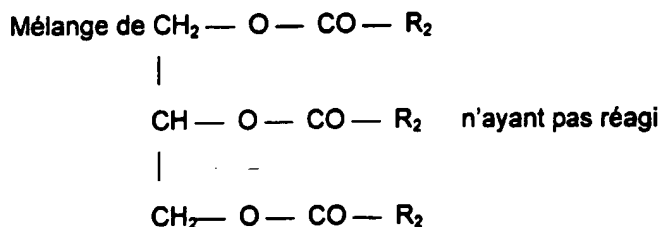
. un monoacide du type huile ou ester gras comportant au moins un groupe ester d'acide  
 20 carboxylique ayant un groupe alkyle  $\text{R}_2$  en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{80}$  par exemple en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{40}$ , linéaire, ramifié, cyclique, saturé ou non. A titre d'exemple on peut citer les esters de monoacides aliphatiques mono hydroxylés insaturés tels que les esters de l'acide ricinoléique (ou acide 12-hydroxy (cis) 9-octadécénoïque) comme le ricinoléate de butyle, le ricinoléate d'octyl dodécyle, le ricinoléate de cétyle, le tri ricinoléate de glycéryle (huile de ricin) ; les  
 25 esters de monoacides aliphatiques mono hydroxylés linéaires saturés tels que : les esters de l'acide lactique comme le lactate d'isostéaryle, le lactate issu d'alcool en  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{13}$ , le lactate d'octyl dodécyle, le lactate d'oléyle, le lactate de myristyle, le palmitate d'éthyl 2 hexyle ; les esters de l'acide 12-hydroxy octadécanoïque (ou 12-hydroxy stéarique) comme le 12-hydroxy stéarate d'éthyl 2-hexyle, le 12-hydroxy stéarate d'octyl  
 30 docécyle, le 12-hydroxy stéarate d'isostéaryle, le 12-hydroxy stéarate d'isodécyle, le tri 12-hydroxy stéarate de glycéryle (ou huile de ricin hydrogénée), l'hexa 12-hydroxy stéarate de dipentaérythrile ; et leurs mélanges.

De préférence on utilise les esters monohydroxylés hydrogénés et notamment les  
 35 triglycérides de façon générale, de préférence hydrogénés comme l'huile de ricin hydrogénée ou l'acide hydroxy 14-eicosénoïque (acide lesquirolique ) hydrogénée.

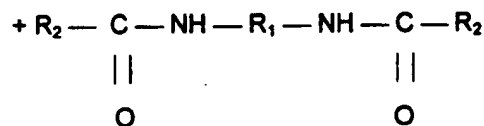
Dans le cas de la réaction entre un triglycéride et une diamine du type  $+ \text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2$  on peut obtenir les composés suivants :



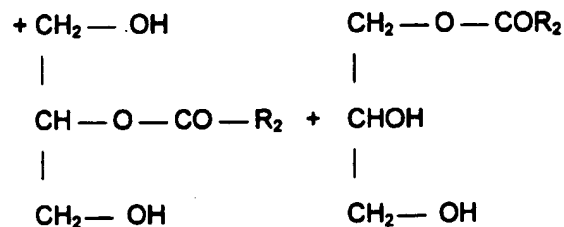
10



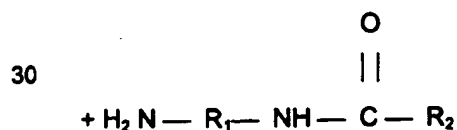
15



20



+ produits d'hydrolyse partielle complétant ceux indiqué précédemment



2) Si les composés polymériques à groupes amide comportent plusieurs groupes amide dans le squelette polymérique, ils peuvent résulter de l'amidification entre :

35 . une diamine de formule  $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2$  telle que définie précédemment,

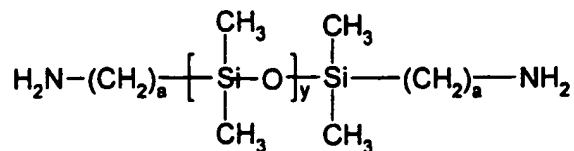
- . un diacide  $\text{HOOC} - \text{R}_4 - \text{COOH}$  (ou un mélange de diacides) avec  $\text{R}_4$  r présentant  $(\text{CH}_2)_n$  ou n vaut de 8 à 60 (notamment 12 à 40) ou un groupement aryle ou ncor alkyle aryle ayant de 6 à 40 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer les acides linéaires tels que l'acide adipique ou sébacique ou les acides aromatiques tels que
- 5 l'acide phtalique, l'acide téréphtalique, les dimères d'acides gras,
- . au moins un monacide  $\text{R}_2 - \text{COOH}$  tel que défini précédemment (point 1(ii)).

Le produit final a alors pour structure :

- $\text{R}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}_1 - \text{NH} - [\text{CO} - \text{R}_4 - \text{CO} - \text{NH} - \text{R}_1 - \text{NH}]_x - \text{CO} - \text{R}_2$  avec x
- 10 valant de 0 à 4 ; lorsque  $x = 0$ , cela signifie qu'il n'y a pas de réaction avec un diacide du type  $\text{HOOC} - \text{R}_4 - \text{COOH}$ .

3) Les composés organiques à groupement amide comprenant des parties siliconées  
On peut obtenir les dérivés siliconés soit en faisant réagir :

- 15 . une diamine comportant des groupes silicones, par exemple du type (A) :



avec a allant de 1 à 18 et y allant de 1 à 10. Dans ce cas les groupes Si-O se retrouvent alors dans le squelette polymérique ;

20

comme exemple de composé répondant à la formule A on peut citer le produit Tégomer A-Si 2122 vendu par la société Goldschmidt ;

- . ou un polydiméthylsiloxane (PDMS) ne possédant qu'une seule extrémité fonctionnelle
- 25 dans le mélange réactionnel, cette extrémité pouvant être un groupe acide carboxylique, amine ou époxy. Comme exemple de PDMS à groupement amine utilisable dans l'invention, on peut citer les produits KF-864 et KF-865 de Shin Etsu. Comme exemple de PDMS à groupement époxy utilisable dans l'invention, on peut citer les produits KF-100T et KF-101 de Shin Etsu et comme exemple de PDMS à groupement acide carboxylique
- 30 utilisable dans l'invention, on peut citer les produits X-22-3701 de Shin Etsu,

avec un ou plusieurs acides carboxyliques définis ci-dessus.

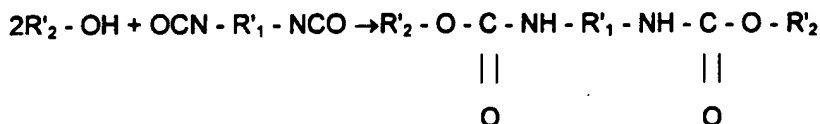
*II) Les composés à groupement uréthane, thiouréthane, thiourée ou urée*

Les composés polymériques à groupes uréthane, thiourétane, thiourée ou urée, résultent de la réaction :

- . d'un diisocyanate (au lieu de la diamine) de formule  $\text{OCN} - \text{R}'_1 - \text{NCO}$  (avec pour  $\text{R}'_1$  la même définition que pour  $\text{R}_1$ )
- . avec un composé plus généralement donneur d'hydrogène de préférence du type alcool, amine ou thiol.

1) Composés à groupements uréthane :

- a) Avec seulement deux groupes uréthane dans la chaîne, le composé polymérique est obtenu comme suit :



Ici  $\text{R}'_2\text{-OH}$  est un alcool gras en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{60}$  linéaire ou ramifié notamment en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{40}$ , pouvant comporter des insaturations ou des cycles ou mélange d'alcools gras dont au moins l'un d'eux possède de 8 à 30 atomes de carbone comme par exemple le décanol, docécanol.

Le diisocyanate peut être aliphatique (exemple : hexaméthylène di isocyanate) ou cycloaliphatique (exemple : isophorone diisocyanate) ou aromatique (exemple : toluène diisocyanate, diphenyl méthane diisocyanate). Le diisocyanate peut comporter de 3 à 60 atomes de carbone.

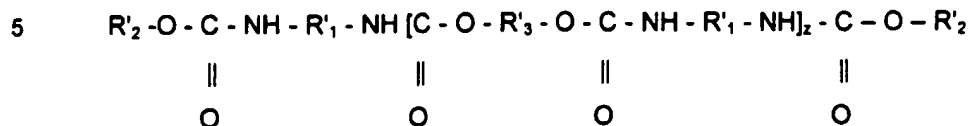
b) Avec plus de deux groupes uréthane dans la chaîne :

Le composé polymérique résulte de la réaction par exemple entre :

- . un diisocyanate de formule  $\text{OCN} - \text{R}'_1 - \text{NCO}$  avec  $\text{R}'_1$  linéaire ou ramifié de 1 à 50 atomes de carbone et mieux de 2 à 40 atomes de carbone,
- . un diol ou mélange de diols de formule  $\text{HO} - \text{R}'_3 - \text{OH}$ , avec  $\text{R}'_3$  ayant de 2 à 40 atomes de carbone et mieux de 2 à 20 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Comme exemple de diol, on peut citer le 1,4 butane diol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le cyclohexane diméthanol, (le diol pouvant être lipophile ou non),

. au moins un monoalcool, de préférence lipophile du type  $R'_2 - OH$  avec  $R'_2 =$  alkylène en  $C_8$  à  $C_{30}$ .

Le composé a alors la structure suivante :



avec  $z$  allant de 0 à 4. Pour  $z=0$  il n'y a pas de diol du type  $HO - R'_3 - OH$ .

10

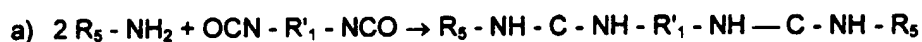
A la place du monoalcool ou du diol indiqué en a) et b), on peut utiliser une huile portant un ou plusieurs groupes OH. A titre d'exemple on peut citer comme huile à un seul OH les esters de l'acide citrique, lactique ou de l'acide hydroxy 14-eicosénoïque (acide lesquirolique) et comme huile à trois OH, l'huile de ricin ou acide ricinolérique.

15

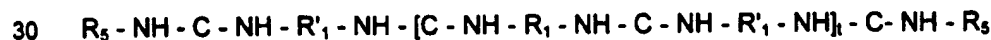
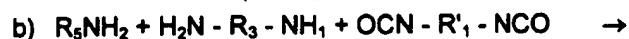
## 2) Composé à groupement urée

L'obtention d'un composé polymérique à partir de l'urée est identique à celle des uréthanes, mais cette fois on fait réagir le diisocyanate avec une mono amine ou une

20



25  $R_5NH_2$  est une amine en  $C_6$  à  $C_{40}$ , linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou non, et mieux en en  $C_{12}$  à  $C_{30}$



Avec  $t$  allant de 0 à 4 ; lorsque  $t = 0$ , la réaction est effectuée en l'absence de diamine .

35



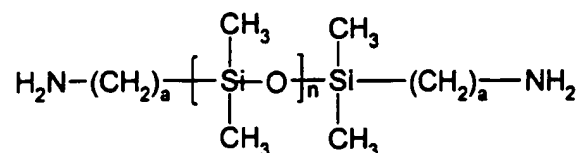
c) Pour un composé polymérique à groupe urée ou uréthane, on peut aussi avoir dans ce cas des motifs siloxanes. Dans ce cas, on fait réagir le diisocyanate avec un :

. polysiloxane ayant une seule extrémité alcool (ou silanol) ou une seule extrémité amine.

Comme exemple de polysiloxane avec un seul groupe  $\text{NH}_2$ , on peut citer les produits KF-

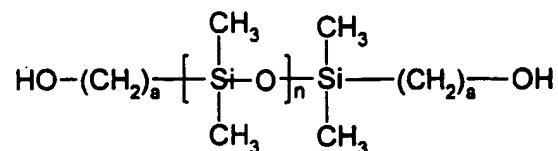
- 5 864, KF-865, KF-868, KF-8003 de Shin-Etsu. Comme exemple de polysiloxane avec une seule extrémité alcool, on peut citer les produits X-22-4015 de Shin-Etsu.

. ou polysiloxane difonctionnel, par exemple du type (B) :



10

ou du type (C)



- 15 avec  $a = 1$  à 18 et  $n =$  de 1 à 10.

Lorsque les motifs de répétition sont des motifs urée, les parties lipophiles en bout du squelette polymérique ne sont pas liées par un groupe uréthane.

- 20 Comme exemple de produit (B) on peut citer le produit Tégomer A-Si 2122 et comme exemple de produit (C) le produit Tégomer H-Si 2311, vendus par Goldschmidt.

De préférence, le composé polymérique est un polyamide résultant de l'amidification d'un triglycéride par une diamine éventuellement en présence d'un monoacide carboxylique

- 25 en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{40}$ . Ce composé est en particulier celui décrit dans le document EP-A-0 984 025. Le triglycéride est en particulier un triglycéride d'acide gras hydroxylé ayant de 12 à 30 atomes de carbone comme l'acide ricinoléique (ou huile de ricin) et l'acide monocarboxylique est notamment l'acide 12-hydroxystéarique. La diamine est en particulier l'éthylène diamine. Un tel produit est notamment commercialisé sous le nom
- 30 d Crayvallac SF ou Crayvallac MT par la société Cray Vall y Limited.

### **Composé amphiphile**

Avantageusement, le composé polymérique est associé à au moins un composé amphiphile liquide et non volatil à température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile (HLB) inférieure à 12 et notamment allant de 1 à 8 et de préférence de 1 à 5. Selon l'invention, on peut utiliser un ou plusieurs composés amphiphiles. Ces composés amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés structurantes du polymère à hétéroatome, de faciliter la mise en œuvre du polymère et d'améliorer la capacité à déposer du stick.

- 10 La dureté peut être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 8,1 mm et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions. Selon cette méthode la dureté d'une composition en stick selon l'invention va de 30 à 300 g, notamment de 30 à 250 g et par exemple de 50 à 200 g.

La dureté de la composition selon l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

Selon l'invention, la composition sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions en stick de l'art antérieur n'ont pas cette propriété d'élasticité et de souplesse.

Le ou les composés amphiphiles utilisables dans la composition de l'invention comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone notamment, de 18 à 40 atomes de carbone et mieux de 18 à 32 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composés amphiphiles est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est un ester choisi parmi les hydroxy stéarates, les oléates, les iso-stéarates du glycérol, du sorbitan

ou du méthylglucose ou encore les alcools gras ramifiés en C<sub>12</sub> à C<sub>28</sub> comme l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi ces esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et de di-esters.

- 5 Le taux de composé amphiphile et celui du composé polymérique à hétéroatome sont choisis selon la dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère et de composé amphiphile doivent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un stick délitable. En pratique, la quantité de composé polymérique représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et
- 10 mieux de 5 à 40 %. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1 % à 35 % du poids total de la composition et mieux de 1 % à 15 %, s'il est présent.

#### **Phase grasse liquide**

- 15 Avantageusement, la phase grasse liquide de la composition contient plus de 30 % de corps lipophile(s) liquides ou huile(s), de type hydrocarboné(s), siliconé(s) et/ou fluoré(s), et mieux de 40 à 100 %.

- Pour un composé polymérique comportant un squelette en partie siliconée, cette phase
- 20 grasse contient de préférence plus de 30% du poids total de la phase grasse liquide et mieux de 40 à 80 %, d'huile ou mélange d'huiles liquides siliconées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

- Les **corps lipophiles liquides** ou huiles hydrocarbonés au sens de l'invention sont des
- 25 huiles polaires capables de former des interactions hydrogène avec le composé polymérique. Elles comportent principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupes hydroxyle, éther, ester, acide carboxylique.

- En particulier, les huiles ou corps lipophiles liquides hydrocarbonés de l'invention sont :
- 30 - les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, d'ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de
- 35 coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive,

de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;

- 5 - les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule  $R_5COOR_6$  dans laquelle  $R_5$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_6$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_5 + R_6$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de céstéaryle), l'isononanoate d'isononyl, le benzoate d'alcool en C12 à C15, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinolates d'alcools ou de polyalcools ;
- 10 les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- 15 - les alcools gras en C8 à C26 comme l'alcool oléique ;
- leurs mélanges.

Les corps lipophiles liquides ou huiles siliconés au sens de l'invention sont des huiles polaires capables de former des interactions hydrogène avec le composé polymérique.

20

- Parmi ces lipophiles liquides ou huiles siliconés au sens de l'invention, on peut citer les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides à température ambiante, linéaires, éventuellement phénylés tels que les phényltriméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates liquides, éventuellement substitués
- 25 par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques comme les groupes alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone et éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des
- 30 acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes comme les diméthicones copolyols ou les alkylméthicones copolyols ; les silicones fluorées liquides ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ; et leurs mélanges.

35

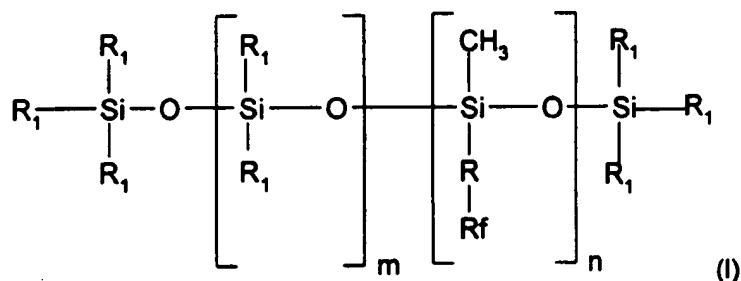
Parmi ces lipophiles liquides ou huiles siliconés au sens de l'invention, on peut citer aussi les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 mm<sup>2</sup>/s et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyl trisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

10

Les corps lipophiles liquides ou huiles fluorés au sens de l'invention sont des huiles polaires capables de former des interactions hydrogène avec le composé polymérique. Ils comprennent au moins un composé fluoré choisi parmi les composés fluorosiliconés, les polyéthers fluorés et/ou les alcanes fluorés.

15

De préférence, un tel corps lipophile liquide ou huile fluoré comprend au moins un composé fluorosiliconé de formule (I) :



20

dans laquelle :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- R<sub>f</sub> représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle,
- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle,
- R<sub>1</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C1-C20, un radical hydroxyle, un radical phényle,
- m est choisi de 0 à 150, de préférence de 20 à 100, et
- n est choisi de 1 à 300, de préférence de 1 à 100.

25

30

On peut notamment citer comme composés fluorosiliconés de formule (I) ceux qui sont commercialisés par la société Shin Etsu sous les dénominations 'X22-819', 'X22-820', 'X22-821' et 'X22-822' ou encore 'FL-100'.

- 5 Comme autre composé fluoré pouvant entrer dans la composition des corps lipophiles liquides ou huiles fluorés, on peut notamment citer les polyéthers fluorés de formule (II) suivante :



10

dans laquelle :

- R3 à R6 représentent, de manière indépendante l'un de l'autre, un radical monovalent choisi parmi -F,  $-(CF_2)_n-CF_3$ , et  $-O-(CF_2)_n-CF_3$ ,
- R7 représente un radical monovalent choisi parmi -F et  $-(CF_2)_n-CF_3$ ,
- 15 - avec n allant de 0 à 4 inclus,
- p allant de 0 à 600, q allant de 0 à 860, r allant de 0 à 1500, et p, q et r étant des entiers choisis de manière à ce que la masse moléculaire en poids du composé soit va de 500 à 100000, de préférence entre 500 à 10000.

De tels composés sont notamment décrits dans le brevet EP-A-196904.

20

Parmi les produits commerciaux utilisables dans la présente invention comme composé fluoré, on peut citer les Fomblins de la société Montefluos, et les Demnum S de la société Daikin Industries.

- 25 On peut également citer, comme composés fluorés susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, les alcanes fluorés, tels que les perfluoroalcanes et les fluoroalcanes en C2-C50, et notamment ceux en C5-C30, tels que la perfluorodécane, le perfluoroadamantane et le bromoperfluorooctyle et leurs mélanges.

- 30 A ces huiles polaires, on peut associer des huiles apolaires en faible quantité (de 0 à 20 % et notamment de 0 à 10 % en poids) des huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne
- 35 siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo

diphénylsiloxanes, des diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale comme les huiles de paraffine, volatiles ou non volatiles, et ses dérivés, la vaseline, la lanoline liquide, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel  
5 que le Parléam, le squalane ; et leurs mélanges. De préférence, les huiles structurées, et plus spécialement celles structurées par les polyamides et en particulier ceux de formules (I) ou les polyuréthanes ou les polyurées ou les polyurées-uréthanes, sont des huiles apolaires et plus spécialement une huile ou un mélange d'huiles du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les  
10 hydrocarbures notamment les alcanes comme l'huile de parléam, les isoparaffines comme l'isododécane et le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

De préférence, la phase grasse liquide contient, au moins une huile non volatile choisie  
15 en particulier parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

La phase grasse liquide totale représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.

20

La phase grasse liquide de la composition selon l'invention contient, en outre, au moins un solvant volatil, à savoir un ou plusieurs solvants volatils.

Par "solvant volatil", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible  
25 de s'évaporer au contact de la peau ou des lèvres en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants volatils de l'invention sont des solvants organiques et notamment des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-3}$  à 300mm de Hg et de préférence  
30 supérieure à 0,3mm de Hg.

Selon l'invention, ces solvants volatils facilitent, notamment, l'application de la composition sur la peau, les lèvres ou les phanères. Ces solvants peuvent être des solvants hydrocarbonés, des solvants siliconés comportant éventuellement des  
35 groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée ou un mélange d ces solvants. De préférence, ces solvants ne sont pas des monoalcools à au moins 7

atomes de carbone.

Comme solvant volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles de silicones  
5 linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et  
ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement  
des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de  
silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl  
cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl  
10 cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane,  
l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le  
dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

Comme autre solvant volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles volatiles  
15 hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges et notamment les  
alcane ramifiés en  $C_8-C_{16}$  comme les iso-alcane (appelées aussi isoparaffines) en  $C_8-$   
 $C_{16}$ , l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous  
les noms commerciaux d'"Isopars" ou de Permetyls, les esters ramifiés en  $C_8-C_{16}$  comme  
le néopentanoate d'iso-hexyle et leurs mélanges. Ces solvants peuvent éventuellement  
20 être mélangés aux huiles de silicone volatiles. De préférence, le solvant volatil est choisi  
parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs  
mélanges.

On peut aussi utiliser des solvants volatils fluorés.

25 De préférence, on utilise l'isododécane (Permetyls 99 A), les isoparaffines en  $C_8-C_{16}$   
(Isopars L, E, H), leurs mélanges, éventuellement associés au cyclopentasiloxane ou au  
décaméthyl tétrasiloxane.

30 Ces huiles volatiles représentent notamment un taux massique de 5 à 97,5 % par rapport  
au poids total de la composition, de préférence de 10 à 75 % et mieux de 15 à 45 %. De  
façon générale, la quantité de solvant volatil est utilisée en une quantité suffisante pour  
obtenir des propriétés de sans transfert. Cette quantité sera adaptée par l'homme du  
métier en fonction de l'intensité des propriétés de sans transfert recherchées.



**Additifs**

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi les matières colorantes, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les cires, les produits pâteux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, des anti-radicaux libres, les dispersants comme l'acide poly(12-hydroxystéarique), et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10%. Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique ou dermatologique.

La composition de l'invention peut, en outre contenir comme additif une phase aqueuse contenant de l'eau éventuellement épaissie ou gélifiée par un épaississant ou un gélifiant de phase aqueuse et éventuellement des composés miscibles à l'eau.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition teintée dermatologique ou de soin des matières kératiniques comme la peau, les lèvres et/ou les phanères, sous forme d'une composition de protection solaire ou d'hygiène corporelle notamment sous forme de produit déodorant ou démaquillant sous forme de stick. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara, les sourcils et les cheveux notamment sous forme de crayon.

Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur, de goût et de toucher agréables.

Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique et/ou un actif dermatologique et/ou au moins une matière colorante. Grâce à l'association d'au moins un solvant volatil et d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1000, tels que défini précédemment, on obtient un piégeage des actifs et des matières colorantes présents dans la composition, permettant de les maintenir là où ils ont été appliqués, à savoir les lèvres, la peau ou les phanères comme les fibres kératiniques, après évaporation du ou des solvants volatils, et de limiter leur transfert ou redépôt sur un support différent de celui sur lequel ils ont été appliqués.

La matière colorante selon l'invention peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacrés habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 %, si elle est présente.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Ils peuvent représenter de 0,1 à 20 % du poids de la composition et mieux de 0,1 à 6 %.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50 % et mieux de 2 à 30 % du poids total de la composition, s'ils sont présents.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0,1 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 %, s'ils sont présents.

La composition peut, en outre contenir, au moins une charge (une ou plusieurs) en vue d'obtenir un produit mat, ce qui est notamment recherché pour les fonds de teint et en particulier, pour les fonds de teint ou crème de jour pour personnes à peau grasse. Par "charge", on entend toute particule solide à température ambiante et pression atmosphérique, utilisée seule ou en association ne réagissant pas chimiquement avec les différents ingrédients de la composition et qui sont insolubles dans ces ingrédients, même lorsque ces ingrédients sont portés à une température supérieure à la température ambiante et notamment à leur température de ramollissement ou leur température de fusion. Ces charges inertes présentent des températures de fusion au moins supérieure à 170°C et mieux supérieure à 200°C. Elles peuvent être absorbantes ou non, c'est-à-dire capables en particulier d'absorber les huiles de la composition ainsi que les substances biologiques sécrétées par la peau. De préférence, ces charges ont un diamètre apparent allant de 0,01 à 150 µm de préférence de 0,5 à 120 µm et mieux de 1 à 80 µm. Un diamètre apparent correspond au diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la particule élémentaire selon sa plus petite dimension (épaisseur pour des lamelles).

Les charges utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être minérales ou organiques, lamellaires, sphériques ou oblongues. On peut citer le talc, le mica, la silice,

le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon® (Orgasol® de chez Atochem), les poudres de poly-β-alanine, de polyéthylène, d polymère acrylique et notamment de poly méthacrylate de méthyle (PMMA) comme celui vendu par Wackherr sous la référence Covabead LH-85 (granulométrie 10-12µm) ou de copolymères d'acide acrylique  
5 (Polytrap® de Dow Corning), les poudres de polytétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, le nitrure de bore, l'amidon, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancek® (Nobel Industrie), les micro sphères creuses polymériques (Tospearl® de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de  
10 magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les particules de polyester et leurs mélanges. Ces charges peuvent être traitées en surface notamment pour les rendre lipophiles.

15 La composition peut éventuellement contenir une ou plusieurs cires pour améliorer la structuration sous forme de stick, bien que cette forme rigide puisse être obtenue en l'absence de cire. Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 45°C et mieux supérieure à  
20 55°C pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la  
25 température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. C'est cette recristallisation dans le mélange qui est responsable de la diminution de la brillance dudit mélange. Aussi, avantageusement la composition contient peu ou pas de cire, et notamment moins de 5 % de cire.

30 Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée par la méthode "Dynamic Scanning Colorimetry" avec une montée en température de 5 ou 10 °C/min.

Les cires, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines  
35 cosmétique t dermatologique ; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège

ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires de silicone comme les alkyles, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 40°C. De préférence, on utilise des cires d'origine synthétique pour des raisons de reproductibilité supérieure à celle des cires d'origine naturelle.

- 10 Avantageusement, la composition de l'invention contient, en outre, au moins un polymère liposoluble ou dispersible dans le milieu présentant notamment un poids moléculaire moyen de 500 à 1 000 000 et mieux de 5 000 à 15 000. Ce ou ces polymères liposolubles contribuent notamment à augmenter la viscosité et/ou améliorer la tenue du film. Ces polymères liposolubles présentent avantageusement une température de ramollissement au plus égale à 30° C.

A titre d'exemple de polymères liposolubles utilisables dans l'invention, on peut citer : les polyalkylènes, notamment le polybutène, les poly(méth)acrylates, les alkylcelluloses avec un radical alkyl linéaire ou ramifié, saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les polymères siliconés compatibles avec la phase grasse ainsi que les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et leurs mélanges.

De préférence, on utilise les copolymères de la vinylpyrrolidone, les copolymères d'alcène en C<sub>2</sub> à C<sub>30</sub> et mieux en C<sub>3</sub> à C<sub>22</sub>, et leurs associations. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinylique, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

30 De façon préférentielle, non seulement pour les propriétés de tenue mais aussi de toucher et de consistance du film, on utilise le copolymère PVP/hexadécène ayant un poids moléculaire moyen de 7000 à 7500 ou encore le PVP/eicosène ayant un poids moléculaire moyen de 8000 à 9000.

35 Les polymères liposolubles ou dispersibles de la composition de l'invention sont avantageusement utilisés dans une quantité de 0,01 % à 20 % (en matière active) du

poids total de la composition et mieux de 1 % à 10 %, s'ils sont présents.

La composition selon l'invention contient, en outre, avantageusement au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de  
5 l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses  
10 connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

Selon l'invention, on utilise un ou plusieurs corps gras pâteux. De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils  
15 peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; il peut aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés en proportion majoritaire.

20 Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 45°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à  
25 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides  
30 d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rheox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes  
35 de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux d

DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le ou les corps gras pâteux peuvent être présents à raison de 0,1 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 1-45% en poids et  
5 encore plus préférentiellement à raison de 2-30% en poids, dans la composition, s'ils sont présents.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être  
10 fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter le ou les composés amphiphiles, les matières colorantes et les additifs puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, transparente. On ajoute alors, au mélange obtenu, après abaissement de la température le ou les solvants volatils. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un  
15 moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

L'invention a encore pour objet une composition de fond de teint ou de rouge à lèvres en stick contenant au moins une phase grasse liquide continue comprenant au moins un  
20 solvant volatil, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère non cireux conférant à la composition l'aspect d'un solide déformable, élastique, de dureté allant de 30 à 50 g, en l'absence de cire.

Avantageusement cette composition de rouge à lèvres ou de fond de teint en stick  
25 contient un additif choisi parmi les composés gras pâteux à température ambiante, les polymères liposolubles et leurs mélanges, tels que définis précédemment. Le polymère non cireux est de préférence un polymère dont le squelette comporte des motifs hydrocarbonés à hétéroatome, tel que défini précédemment

30 Plus préférentiellement, la composition est un fond de teint.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la  
35 composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

- L'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'association d'au moins un solvant volatil t d'au moins un composé polymérique de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1000, comprenant a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition carbonés comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome, et b) au moins une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques, sur un support mis au contact dudit film et/ou augmenter la tenue dudit film. Ce film est, en outre, non gras, léger et/ou confortable. Le composé polymérique et le corps lipophile liquide sont tels que définis précédemment.
- 15 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un composé polymérique de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1000, comprenant a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition carbonés comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome, et b) au moins une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, solide, contenant un corps lipophile liquide, pour diminuer le toucher gras ou huileux de ladite composition.
- 25 L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique pour diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film d'une composition physiologiquement acceptable, appliqué sur des matières kératiniques vers un support mis au contact dudit film et/ou pour augmenter la tenue dudit film, consistant à introduire dans la composition l'association d'au moins un solvant volatil et d'au moins un composé polymérique de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1000, comprenant a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition carbonés comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome, et b) au moins une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium. Le composé polymérique t le corps lipophile liquide sont tels que définis précédemment.



L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les pourcentages sont donnés en pourcentage massique.

**5 Exemple 1 : Fond de teint anhydre solide**

	Crayvallac SF	8 %
	Cyclopentasiloxane	31,53 %
	Octyldodécanol	35,47 %
	Pigments (oxyde de fer brun, jaune)	
10	enrobés stéaroyl glutamate d'aluminium	10 %
	Polyméthacrylate de méthyle	15 %

Le fond de teint est non gras, non collant. Il n'exsude pas à température ambiante et présente de bonnes propriétés de non-transfert, de tenue et de non-migration, propriétés comparables, selon les experts, à celles obtenues avec un rouge à lèvres sans transfert de l'art antérieur contenant des résines de silicone, des cires et des huiles de silicones volatiles mais avec des propriétés de non-dessèchement et un aspect poudreux original.

**Exemple 2 : Fond de teint anhydre solide**

20	Crayvallac SF	8 %
	Cyclopentasiloxane	31,53 %
	Isododécane	35,47 %
	Pigments (oxyde de fer brun, jaune)	
	enrobés stéaroyl glutamate d'aluminium	10 %
25	Polyméthacrylate de méthyle	15 %

Le fond de teint présente les mêmes propriétés que celles de l'exemple 1.

**Exemple 3 : Fond de teint anhydre solide**

30	Crayvallac SF	10 %
	Phényltriméthicone	32,94 %
	Octyldodécanol	37,06 %
	Pigments (oxyde de fer brun, jaune)	
	enrobés stéaroyl glutamate d'aluminium	10 %
35	Polyméthacrylate de méthyle	10 %

Le fond de teint présente les mêmes propriétés que celles de l'exemple 1.

**Exemple 4 : Fond de teint anhydre solide**

	Crayvallac MT	10	%
5	Isododécane	38,9	%
	Phényltriméthicone	31,1	%
	Pigments (oxyde de fer brun, jaune)		
	enrobés stéaroyl glutamate d'aluminium	10	%
	Tospearl 145A	10	%

10

Le fond de teint présente les mêmes propriétés que celles de l'exemple 1.

**Exemple 5 : Fond de teint en émulsion solide**

	Crayvallac SF	12	%
15	Isododécane	24	%
	Octylpalmitate	24	%
	Iso-stéarate de sorbitane	4	%
	Phényltriméthicone	31,1	%
	Pigments (oxyde de fer brun, jaune, rouge et dioxyde de titane)		
20	enrobés stéaroyl glutamate d'aluminium	10	%
	Nylon	5	%
	Eau	19,8	%
	Syulfate de magnésium	0,8	%
	Méthylparaben	0,4	%

25

Le fond de teint présente les mêmes propriétés que celles de l'exemple 1, ainsi que des propriétés de fraîcheur à l'application.

**Mode opératoire (pour tous les exemples 1 à 4) :**

- 30 \* Empâter les pigments avec 5 g d'huile non-volatile pour les formules des exemples 1, 3, 4. Pour l'exemple 2, l'empâtage se fait avec 3 g d'isododécane. Broyer le mélange au broyeur tricylindre ;
- \* Ajouter une partie des huiles dans un poêlon chauffé à 110 °C ;
- \* 10 minutes après, commencer l'agitation à l'aide d'un agitateur de type Rayneri
- 35 (modérée) ;
- \* Incorporer la totalité du composé polymérique. Laisser sous agitation pendant 15 min ;

- \* Ajouter le broyat pigmentaire puis agiter 10 min ;
- \* Réduire la température à 100 °C et ajouter doucement le reste des huiles ;
- \* Attendre 15 minutes et incorporer la totalité du polyméthacrylate de méthyle. Laisser tourner 15 min et couler la préparation dans des moules pour former des sticks de fond de teint.

**Mode opératoire (pour l'exemple 5) :**

- \* Empâter les pigments 3 g d'isododécane. Broyer le mélange au broyeur tricylindre ;
- \* Ajouter le reste d'iso-stéarate de sorbitane, l'octylpalmitate et le reste d'isododécane dans un poëlon chauffé à 115 °C ;
- \* commencer l'agitation à l'aide d'un agitateur de type Rayneri (modérée) ; attendre un peu et ajouter le Crayvallac SF
- \* Après 10 mn, ajouter le broyat pigmentaire puis agiter 10 min ;
- \* Incorporer le nylon. Diminuer la température à 90°C. Mettre tout ce mélange au mélangeur de type Moritz ;
- \* à part, préparer l'eau dans un bécher. Porter la température à 100 °C et ajouter doucement le sulfate de magnésium et le conservateur (méthylparaben). Diminuer la température à 80 °C puis ajouter le tout dans le poëlon.
- \* Homogénéiser sous agitation pendant 5 minutes puis couler.

**Exemple 6 : Rouge à lèvres en stick**

*Phase A*

Crayvallac SF	20	%
---------------	----	---

*Phase B*

Huile de jojoba	30	%
Iso paraffine hydrogénée	30	%

*Phase C*

Pigments (oxyde de fer rouge)	8,66	%
Octyldodécanol	11,34	%

On broie la phase C avec un broyeur tri cylindre. Parallèlement, la phase A est fondue en présence de la phase B. Lorsque le mélange AB est limpide, on ajoute la phase C. L'ensemble est alors laissé sous agitation, à la température de fusion de AB, pendant 45 min, puis coulé dans un moule de rouge à lèvres en vue de le conditionner dans un article de conditionnement approprié.

Le bâton de rouge à lèvres obtenu est non collant, non gras, confortable, crémeux. Il a été jugé de propriétés cosmétiques (toucher, aspect) équivalentes à un produit commercial "Rouge Absolu", vendu par Lancôme, considéré par les experts comme une

5 référence en tant que rouge à lèvres confortable. Ce rouge à lèvres de référence contient des huiles hydrocarbonées (esters notamment), des cires (au moins 10 %), de la glycérine et des pigments.

## REVENDICATIONS

1. Composition contenant un corps lipophile liquide et un composé polymérique organique comprenant a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome, et b) au moins une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium, le composé polymérique organique ayant une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000, le corps lipophile et le composé organique formant un milieu physiologiquement acceptable.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le groupement apte à former des interactions hydrogène est un groupement amide, carbamate, urée, thiocarbamate, thiourée, hydroxyle ou association.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit hétéroatome est l'atome d'azote.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé organique comprend au moins deux groupements aptes à former des interactions hydrogène.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la partie lipophile comporte au moins un groupement fonctionnel ou réactif.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la partie polaire comprend au moins deux azotes qui sont sous forme de liaisons :

30



. amide, soit  $-\text{C}-\text{N}(\text{R})-$  avec  $\text{R} = \text{H}$  ou alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{50}$  et mieux de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{40}$ .

35



. uréthane, soit  $-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-$  ou thiocarbamat , soit  $-\text{S}-\text{C}-\text{NH}-$



5 . urée, soit - NH- C- NH, ou biuret - NH - C - N(R) - C - NH - ou thiourée, avec R un radical alkyle linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 50 atome de carbone et mieux de 2 à 40.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la partie lipophile comporte une chaîne alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifiée pouvant  
10 présenter des insaturations et/ou des cycles, ayant de 8 à 60 atomes de carbone et mieux de 12 à 40 atomes de carbone.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la partie lipophile comporte une chaîne siliconée du type polyorganosiloxane, comportant  
15 éventuellement des radicaux alkyle ou alkoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub> et mieux en C<sub>6</sub> à C<sub>24</sub> ou des radicaux phényle.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé organique comprend au moins deux parties lipophiles situées de part et d'autre  
20 de la partie polaire.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les motifs sont des motifs amide.

25 11. Composition structurée contenant au moins un corps lipophile liquide structuré par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1 000, comportant a) un squelette polymérique ayant au moins deux motifs de répétition amide, et b) au moins une chaîne carbonée pendante et/ou au moins une chaîne carbonée terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant au moins quatre atomes de carbone,  
30 ces chaînes étant liées à ces motifs amide, ce corps lipophile et ce polyamide formant un milieu physiologiquement acceptable.

12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polyamide comporte deux chaînes carbonées situées de part et d'autres des motifs amide.

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que les chaînes carbonées comportent de 8 à 60 atomes de carbone et mieux de 12 à 40 atomes de carbone.

5 14. Composition selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que les motifs amide sont au nombre de deux.

10 15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé polymérique organique ou le polyamide résulte de la polymérisation d'une diamine comportant un radical alkyle linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 50 atomes de carbone et mieux de 2 à 40 atomes de carbone avec au moins un monoacide carboxylique comportant un groupe alkyle de 8 à 60 atomes de carbone.

15 16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la diamine est choisie parmi l'éthylène diamine, la propylène diamine, le 1,6-diamino hexane, le cyclohexane diamine, l'isophorone diamine, la 2 méthyl-1,5 pentane diamine, le 1,12-diamino dodécane, la phénylène diamine.

20 17. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la diamine est l'éthylène diamine.

18. Composition selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce que le monoacide carboxylique comporte au moins un groupement hydroxyle.

25 19. Composition selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisée en ce que le monoacide carboxylique comporte au moins un groupe ester d'acide carboxylique ayant un groupe alkyle en C<sub>8</sub> à C<sub>80</sub>, notamment en C<sub>12</sub> à C<sub>40</sub>.

30 20. Composition selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisée en ce que le monoacide carboxylique est choisi parmi les esters de monoacides aliphatiques mono hydroxylés insaturés tels que les esters de l'acide ricinoléique ; les esters de monoacides aliphatiques mono hydroxylés linéaires saturés tels que les esters de l'acide lactique, le palmitate d'éthyl 2 hexyle, les esters de l'acide 12-hydroxy octadécanoïque ; leurs mélanges.

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé polymérique organique ou le polyamide résulte de l'amidification d'un triglycéride par une diamine éventuellement en présence d'un monoacide carboxylique en C<sub>12</sub> à C<sub>40</sub>.

5

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le monoacide carboxylique est l'acide 12-hydroxystéarique et le triglycéride un triglycéride d'acide gras hydroxylé ayant de 12 à 30 atomes de carbone.

10 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps lipophile liquide est choisi parmi les composés hydrocarbonés suivants :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou  
15 insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les  
20 triglycérides des acides caprylique/caprique ; ;

- les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule R<sub>5</sub>COOR<sub>6</sub> dans laquelle R<sub>5</sub> représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R<sub>6</sub> représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R<sub>5</sub> + R<sub>6</sub> soit ≥ 10, comme par exemple l'huile de  
25 Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

30 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

- les alcools gras en C<sub>8</sub> à C<sub>28</sub> comme l'alcool oléique ;

- leurs mélanges.

24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le  
35 corps lipophile liquide est choisi parmi les composés siliconés suivants : les huiles siliconées liquides à température ambiante, les polysiloxanes modifiés par des acides



gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes; les silicones fluorées liquides ; les triglycérides des acides caprylique/caprique, les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 mm<sup>2</sup>/s et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone et leurs mélanges.

25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps lipophile liquide est choisi parmi les composés siliconés suivants : les polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides à température ambiante, linéaires, les phényltriméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates liquides, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques ou par des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les diméthicones copolyols, les alkylméthicones copolyols ; les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyl trisiloxane, l'heptaméthyl-octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

20

26. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le corps lipophile liquide est choisi parmi les composés fluorés suivants : les composés fluorosiliconés, les polyéthers fluorés et/ou les alcanes fluorés.

25

27. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition contient au moins une huile non volatile choisie en particulier parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

30

28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition contient une phase grasse liquide qui représente de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.

35

29. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé lipophile liquide présente tout ou partie de la phase grasse liquide.

30. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition contient, en outre, au moins un solvant volatil.
- 5 31. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le solvant volatil est choisi parmi les solvants hydrocarbonés, les solvants siliconés comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée et les mélanges de ces solvants.
- 10 32. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le solvant volatil est choisi parmi les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de
- 15 carbone et leurs mélanges.
33. Composition selon l'une des revendications 30 à 32, caractérisée en ce que le solvant volatil est choisi parmi l'isododécane, les isoparaffines en  $C_8$ - $C_{16}$ , leurs mélanges, éventuellement associés au décaméthyl tétrasiloxane ou au cyclopentasiloxane.
- 20 34. Composition selon l'une des revendications 30 à 33, caractérisée en ce que le solvant volatil est utilisé en une quantité suffisante pour obtenir des propriétés de sans transfert.
- 25 35. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.
36. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les
- 30 pigments, les nacrés et leurs mélanges.
37. Composition selon la revendication 35 ou 36, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 %.

38. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les cires, les composés gras pâteux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, les dispersants, et leurs mélanges.

39. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une charge inerte.

40. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un gel rigide, et notamment de stick anhydre.

41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une émulsion solide.

42. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit déodorant ou démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne, de shampoing, d'après shampoing, de protection solaire, de produit de soin du visage ou du corps.

43. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un fond de teint.

44. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.

45. Utilisation de l'association d'au moins un solvant volatil et d'au moins un composé polymérique de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1000, comprenant a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition carbonés comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome, et b) au moins une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, pour

diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film de ladite composition, appliqué sur les matières kératiniques, sur un support mis au contact dudit film et/ou augmenter la tenue dudit film.

- 5 46. Utilisation d'au moins un composé polymérique de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1000, comprenant a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition carbonés comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome, et b) au moins une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre  
10 atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, solide, contenant un corps lipophile liquide, pour diminuer le toucher gras ou huileux de ladite composition.

- 15 47. Utilisation selon l'une des revendications 45 ou 46, caractérisée en ce que la composition est anhydre.

47. Utilisation selon l'une des revendications 44 à 46, caractérisée en ce que le composé polymérique est un polyamide comportant deux parties lipophiles situées de part et  
20 d'autre du squelette polyamide.

48. Procédé cosmétique pour diminuer le transfert et/ou le dépôt de traces d'un film d'une composition physiologiquement acceptable, appliqué sur des matières kératiniques vers un support mis au contact dudit film et/ou pour augmenter la tenue dudit film,  
25 consistant à introduire dans la composition l'association d'au moins un solvant volatil et d'au moins un composé polymérique de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 1000, comprenant a) une partie polaire ayant au moins deux motifs de répétition carbonés comportant au moins un groupement apte à former des interactions hydrogène avec le corps lipophile, ce groupement comprenant au moins un hétéroatome, et b) au  
30 moins une partie lipophile comportant une chaîne carbonée à au moins quatre atomes de carbone ou une chaîne siliconée comportant au moins deux atomes de silicium.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/FR 02/00185

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A61K7/02 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 068 855 A (OREAL) 17 January 2001 (2001-01-17)  claims 1-9	1-7, 9-13, 16, 17, 19, 20, 23, 27-29, 35-38, 40-44, 46-48
X	US 3 857 960 A (MACKLES L) 31 December 1974 (1974-12-31)  abstract; claims 1-9  -/--	1-7, 9-17, 23, 27-29, 38, 40, 46, 47



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2002

Date of mailing of the international search report

14/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00185

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 273 004 A (YARDLEY) 3 May 1972 (1972-05-03)  claims 1-11	1-7, 9, 10, 16, 17, 23, 27-29, 35-38, 40, 42
A	FR 2 674 126 A (SECMA) 25 September 1992 (1992-09-25) example 1	
A	EP 1 002 514 A (OREAL) 24 May 2000 (2000-05-24) example 1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 230 (C-365), 9 August 1986 (1986-08-09) & JP 61 065809 A (SHISEIDO CO LTD), 4 April 1986 (1986-04-04) cited in the application abstract	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 259 (C-441), 21 August 1987 (1987-08-21) & JP 62 061911 A (NOEBIA:KK), 18 March 1987 (1987-03-18) cited in the application abstract	
A	US 5 837 223 A (BARONE SALVATORE JOSEPH ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) cited in the application	
A	EP 0 775 483 A (OREAL) 28 May 1997 (1997-05-28) cited in the application	
A	EP 0 749 746 A (OREAL) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application	
A	EP 0 984 025 A (CRAY VALLEY LTD) 8 March 2000 (2000-03-08) cited in the application	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00185

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1068855	A	17-01-2001	FR 2796270 A1 FR 2796273 A1 AT 215807 T BR 0003289 A CN 1280817 A DE 60000121 D1 EP 1068855 A1 JP 2001081320 A	19-01-2001 19-01-2001 15-04-2002 13-03-2001 24-01-2001 16-05-2002 17-01-2001 27-03-2001
US 3857960	A	31-12-1974	CA 1020091 A1	01-11-1977
GB 1273004	A	03-05-1972	DE 1930954 A1 FR 2014215 A5 JP 50010282 B JP 48038861 B	08-01-1970 17-04-1970 19-04-1975 20-11-1973
FR 2674126	A	25-09-1992	FR 2674126 A1	25-09-1992
EP 1002514	A	24-05-2000	FR 2785528 A1 EP 1002514 A1 US 6203807 B1	12-05-2000 24-05-2000 20-03-2001
JP 61065809	A	04-04-1986	JP 2023989 C JP 6015452 B	26-02-1996 02-03-1994
JP 62061911	A	18-03-1987	NONE	
US 5837223	A	17-11-1998	US 6036947 A	14-03-2000
EP 0775483	A	28-05-1997	FR 2740336 A1 FR 2740330 A1 AT 217184 T BR 9604455 A CA 2188691 A1 EP 0775483 A1 JP 9169615 A JP 2000136117 A US 5972354 A	30-04-1997 30-04-1997 15-05-2002 23-06-1998 28-04-1997 28-05-1997 30-06-1997 16-05-2000 26-10-1999
EP 0749746	A	27-12-1996	FR 2735691 A1 FR 2735690 A1 FR 2735692 A1 FR 2735684 A1 AT 157529 T DE 69600059 D1 DE 69600059 T2 DK 749746 T3 EP 0749746 A1 ES 2110857 T3 WO 9700662 A1 GR 3025474 T3 JP 3027008 B2 JP 10502389 T KR 231637 B1 US 5945095 A	27-12-1996 27-12-1996 27-12-1996 27-12-1996 15-09-1997 09-10-1997 05-02-1998 23-02-1998 27-12-1996 16-02-1998 09-01-1997 27-02-1998 27-03-2000 03-03-1998 15-11-1999 31-08-1999
EP 0984025	A	08-03-2000	GB 2340838 A BR 9903263 A	01-03-2000 02-05-2000

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

02/00185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0984025	A	EP 0984025 A2	08-03-2000
		HU 9902522 A2	28-06-2000
		NO 994025 A	22-02-2000
		PL 334583 A1	28-02-2000
		US 6280846 B1	28-08-2001
		ZA 9904822 A	12-01-2000
-----			



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de internationale No  
PCT/FR 02/00185

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    A61K7/02    A61K7/48		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 068 855 A (OREAL) 17 janvier 2001 (2001-01-17)  <div style="text-align: center;">revendications 1-9</div>	1-7, 9-13, 16, 17, 19, 20, 23, 27-29, 35-38, 40-44, 46-48
X	US 3 857 960 A (MACKLES L) 31 décembre 1974 (1974-12-31)  <div style="text-align: center;">abrégé; revendications 1-9</div> <div style="text-align: center;">-/-</div>	1-7, 9-17, 23, 27-29, 38, 40, 46, 47
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center;">7 juin 2002</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center;">14/06/2002</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center;">Stienon, P</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No  
PCT/FR 02/00185

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 273 004 A (YARDLEY) 3 mai 1972 (1972-05-03)  revendications 1-11 ----	1-7, 9, 10, 16, 17, 23, 27-29, 35-38, 40, 42
A	FR 2 674 126 A (SECMA) 25 septembre 1992 (1992-09-25) exemple 1 ----	
A	EP 1 002 514 A (OREAL) 24 mai 2000 (2000-05-24) exemple 1 ----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 230 (C-365), 9 août 1986 (1986-08-09) & JP 61 065809 A (SHISEIDO CO LTD), 4 avril 1986 (1986-04-04) cité dans la demande abrégé ----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 259 (C-441), 21 août 1987 (1987-08-21) & JP 62 061911 A (NOEBIA:KK), 18 mars 1987 (1987-03-18) cité dans la demande abrégé ----	
A	US 5 837 223 A (BARONE SALVATORE JOSEPH ET AL) 17 novembre 1998 (1998-11-17) cité dans la demande ----	
A	EP 0 775 483 A (OREAL) 28 mai 1997 (1997-05-28) cité dans la demande ----	
A	EP 0 749 746 A (OREAL) 27 décembre 1996 (1996-12-27) cité dans la demande ----	
A	EP 0 984 025 A (CRAY VALLEY LTD) 8 mars 2000 (2000-03-08) cité dans la demande -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements n°

et membres de familles de brevets

de internationale No

PCT/FR 02/00185

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1068855	A	17-01-2001	FR 2796270 A1	19-01-2001
			FR 2796273 A1	19-01-2001
			AT 215807 T	15-04-2002
			BR 0003289 A	13-03-2001
			CN 1280817 A	24-01-2001
			DE 60000121 D1	16-05-2002
			EP 1068855 A1	17-01-2001
			JP 2001081320 A	27-03-2001
US 3857960	A	31-12-1974	CA 1020091 A1	01-11-1977
GB 1273004	A	03-05-1972	DE 1930954 A1	08-01-1970
			FR 2014215 A5	17-04-1970
			JP 50010282 B	19-04-1975
			JP 48038861 B	20-11-1973
FR 2674126	A	25-09-1992	FR 2674126 A1	25-09-1992
EP 1002514	A	24-05-2000	FR 2785528 A1	12-05-2000
			EP 1002514 A1	24-05-2000
			US 6203807 B1	20-03-2001
JP 61065809	A	04-04-1986	JP 2023989 C	26-02-1996
			JP 6015452 B	02-03-1994
JP 62061911	A	18-03-1987	AUCUN	
US 5837223	A	17-11-1998	US 6036947 A	14-03-2000
EP 0775483	A	28-05-1997	FR 2740336 A1	30-04-1997
			FR 2740330 A1	30-04-1997
			AT 217184 T	15-05-2002
			BR 9604455 A	23-06-1998
			CA 2188691 A1	28-04-1997
			EP 0775483 A1	28-05-1997
			JP 9169615 A	30-06-1997
			JP 2000136117 A	16-05-2000
			US 5972354 A	26-10-1999
EP 0749746	A	27-12-1996	FR 2735691 A1	27-12-1996
			FR 2735690 A1	27-12-1996
			FR 2735692 A1	27-12-1996
			FR 2735684 A1	27-12-1996
			AT 157529 T	15-09-1997
			DE 69600059 D1	09-10-1997
			DE 69600059 T2	05-02-1998
			DK 749746 T3	23-02-1998
			EP 0749746 A1	27-12-1996
			ES 2110857 T3	16-02-1998
			WO 9700662 A1	09-01-1997
			GR 3025474 T3	27-02-1998
			JP 3027008 B2	27-03-2000
			JP 10502389 T	03-03-1998
			KR 231637 B1	15-11-1999
			US 5945095 A	31-08-1999
EP 0984025	A	08-03-2000	GB 2340838 A	01-03-2000
			BR 9903263 A	02-05-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

aux membres de familles de brevets

de internationale No

PCT/FR 02/00185

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0984025 A		EP 0984025 A2	08-03-2000
		HU 9902522 A2	28-06-2000
		NO 994025 A	22-02-2000
		PL 334583 A1	28-02-2000
		US 6280846 B1	28-08-2001
		ZA 9904822 A	12-01-2000
<hr/>			